Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit in zähen Lösungsmitteln.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Gustav Krehbiel

aus Weierhof (Pfalz).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1909.

Erlangen.

K. B. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1909.

198

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent und Dekan: Herr Professor Dr. E. Wiedemann.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0132

Einleitung.

Zwischen dem Leitvermögen und der Beweglichkeit der Ionen besteht nach Kohlrausch folgender Zusammenhang: $\Lambda = l_A + l_K$, wobei l_A und l_K die Beweglichkeiten des Anions bezw. Kations bedeuten und wo Λ, die Äquivalentleitfähigkeit, selbst wieder gleich $\frac{\varkappa}{\eta}$ ist, wenn wir unter $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit bezogen auf einen Körper, von dem eine Säule von 1 cm² Querschnitt und 1 cm Länge den Widerstand 1 Ohm besitzt und unter η die Äquivalentkonzentration verstehen. Die Beweglichkeit der Ionen läßt sich also bestimmen, sobald noch eine zweite Beziehung gegeben ist und diese erhält man durch die sogenannten Überführungszahlen. Bestimmt man die Mengen jedes Ions, welche vor und nach der Elektrolyse zu beiden Seiten eines unveränderten Querschnitts vorhanden sind, so erhält man dadurch die gegenseitigen Geschwindigkeiten der Ionen $l_A : l_K$. Man gibt aber nicht das Verhältnis $l_A : l_K$ an, sondern nach dem Vorgange von Hittorf das Verhältnis der Geschwindigkeit des Anions zu der Summe der Geschwindigkeiten der beiden Ionen und nennt dieses Verhältnis die Überführungszahl des Anions und bezeichnet sie mit n. Es ist also $n = \frac{l_A}{l_A + l_K} = \frac{l_A}{\Lambda}$; die Beweglichkeit des Anions ist bestimmt durch das

Produkt aus seiner Überführungszahl in das Äquivalentleitvermögen: $l_A = n\Lambda$; die Beweglichkeit des Kations ergibt sich als $l_K = (1-n)\Lambda$, wo $1-n$ die Überführungszahl des Kations ist. Man kann also für jede Lösung, für die das Leitvermögen und die Überführungszahlen der Ionen bekannt sind, die Beweglichkeiten der Ionen berechnen. Diese Beweglichkeiten sind in Ohm^{-1} ausgedrückt. Um die im gewöhnlichen Geschwindigkeitsmaß cm pro Sek. ausgedrückten Beweglichkeiten U und V zu erhalten, die den Ionen bei einem Potentialgefälle 1 Volt/cm zukommen, muß man die Tatsache berücksichtigen, daß mit 1 g Ion die Elektrizitätsmenge 96540 Coulomb wandert; wir erhalten demnach die in cm/sek. ausgedrückten Ionengeschwindigkeiten durch Multiplikation der Beweglichkeiten l_A und l_K mit $\frac{1}{96540}$ oder 0,00001036.

Für das Leitvermögen in Lösungsmitteln mit mehreren Komponenten liegt eine Reihe Untersuchungen vor, hauptsächlich für Alkohol-Wassergemische, dagegen wenige für Überführungszahlen, wie überhaupt die Zahl der Arbeiten auf diesem Gebiete auch für einheitliche Lösungsmittel nicht allzugroß ist im Gegensatz zu der Anzahl der Beobachtungen über das Leitvermögen.

Der Zweck der folgenden Arbeit ist die Untersuchung des Leitvermögens und der Überführungszahlen von Salzen in Glyzerin- und Gelatine-Wassergemischen. Für das Leitvermögen liegen in dieser Hinsicht Arbeiten vor von E. Wiedemann[1]), V. Monti[2]),

---

[1]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20, 537. 1883.

[2]) v. Monti, Atti di Torino 28, 252. 1892/93.

C. Cattaneo[1]) und W. Stark[2]) für Salze in Glyzerin-Wassergemischen, von S. v. Arrhenius[3]), v. Tietzen-Hennig[4]) und Lüdeking[5]) für Salze in Gelatine-Wassergemischen. Letztere untersuchten das Verhalten der Leitfähigkeit von Salzen in Gelatinelösungen, wenn diese mit steigender Temperatur aus dem festen in den flüssigen Zustand übergingen und fanden, daß bei diesem Übergang kein Sprung in der Zunahme der Leitfähigkeit eintrat.

Auf dem Gebiete der Überführungszahlen sind für Lösungsmittel mit mehreren Komponenten nur wenige Arbeiten vorhanden. Die eine Komponente war stets Wasser, die andre Methylalkohol bei Dempwolff[6]), Glyzerin bei C. Cattaneo[7]) und Phenol bei Riesenfeld[8]).

Meine Arbeit zerfällt nun in zwei Teile, in die Bestimmung der Leitfähigkeit und die Ermittlung der Überführungszahlen. Jeder dieser Teile enthält wieder zwei Abschnitte; in dem ersten werden die Apparate, die Herstellung und Analyse der Lösungen beschrieben sowie die Resultate der Vorversuche mitgeteilt. Hierbei ist unter Lösung stets die glyzerin- bezw. gelatinehaltige wässrige Salzlösung zu verstehen, während die wässrige

---

[1]) C. Cattaneo, Atti di Torino 28, 329. 1892.

[2]) W. Stark, Dissertation Rostock 1899.

[3]) S. v. Arrhenius, Öfvers. of k. Vetensk. acad. Förh. 1885, 121.

[4]) B. v. Tietzen-Hennig, Wied. Ann. 35, 467. 1888.

[5]) Ch. Lüdeking, Wied. Ann. 37, 172. 1889.

[6]) M. Dempwolff, Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 124.

[7]) C. Cattaneo, Rend. Linc 5, 207. 1896.

[8]) E. H. Riesenfeld, Ann. d. Physik 8, 609. 1902.

Glyzerin- bezw. Gelatinelösung eigens als Glyzerin- bezw. Gelatine-Wassergemisch bezeichnet wird; im zweiten Teil finden sich die eigentlichen Beobachtungen.

I. Teil.

Leitfähigkeit in zähen Lösungsmitteln.

1. Abschnitt.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit diente die bekannte Methode von F. Kohlrausch. Für die Widerstandsgefäße wurde die U-Rohrform benutzt mit eng anschließenden Kautschukdeckeln, sowie Platinelektroden, die von Zeit zu Zeit mit der Lummer-Kurlbaumschen Flüssigkeit [1]) frisch platiniert wurden. Das Induktorium befand sich im Nebenzimmer, damit es durch sein Geräusch nicht störte. Als Meßbrücke diente eine Brückenwalze von Kohlrausch. Die Versuchstemperatur wurde an einem in $^1/_{10}$ Grade geteilten Thermometer abgelesen und durch Zugießen von heißem, resp. kaltem Wasser bis auf $^1/_{20}$ Grad konstant gehalten. Zur Eichung der Widerstandsgefäße, die während des Versuchs in ein großes Wasserbad gestellt wurden, dienten die sog. Normalflüssigkeiten, die nach Kohlrausch und Holborn [2]) hergestellt wurden. Benützt wurden die folgenden drei Normalflüssigkeiten:

1. Gesättigte Chlornatriumlösung ($\varkappa_{18} = 0{,}2160$).
2. Maximal-Magnesiumsulfatlösung ($\varkappa_{18} = 0{,}04922$).
3. Normal-Chlorkaliumlösung ($\varkappa_{18} = 0{,}09822$), wo $\varkappa_{18}$ die Leitfähigkeit bei 18° C. bedeutet.

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 9.

[2]) Kohlrausch und Holborn, S. 76.

Die Kapazitäten der vier benutzten Widerstandsgefäße waren

$C_1 = 64{,}149$ $C_2 = 44{,}121$ $C_3 = 3{,}0096$ $C_4 = 2{,}9109$;

hierbei ist unter Kapazität der Widerstand zu verstehen, den die Ausfüllung des Raumes zwischen den Elektroden mit einer Flüssigkeit vom Leitvermögen $\varkappa = 1$ bewirkt.

Die Bestimmung der Konzentration der Glyzerin-Wassergemische an Glyzerin geschah durch Bestimmung des spezifischen Gewichts nach den Tabellen von Landolt-Börnstein[1]). Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts diente ein Ostwaldsches Pyknometer. Es wurde unter Benützung einer Wasserstrahlpumpe durch Durchsaugen von destilliertem Wasser gereinigt und unter Durchsaugen von Luft im Trockenofen getrocknet. Die Salzlösungen wurden dann durch Zugabe von Kaliumkarbonat zu den bereits fertigen Glyzerin-Wassergemischen erhalten. Schichtenbildung wurde hierbei nicht wahrgenommen[2]).

Die Gelatine-Wassergemische wurden folgendermaßen hergestellt: es wurde eine bestimmte Menge destillierten Wassers abgewogen, daraus das Gewicht des zur x-prozentigen Lösung nötigen Zusatzes von Gelatine berechnet, die betreffende Menge dem Wasser beigegeben und das Ganze im Wasserbade unter Erwärmung bis 60° C. unter öfterem Umschütteln in einem Kolben gelöst. Bei der Herstellung der Salzlösungen mußte mit besonderer Sorgfalt verfahren werden. Erreicht nämlich die Lösung ihren Sättigungspunkt, so scheidet sich bei der weiteren Zugabe von Salz

[1]) Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen 1894, S. 366.

[2]) Vgl. E. Cuno, Ann. d. Physik 25, 346; 1908 dazu A. Fleckenstein, Dissertation Erlangen 1904, wo sich auch die weitere Literatur findet.

nicht dieses allein aus, sondern wahrscheinlich ein aus Salz und irgendeinem Bestandteile der Gelatine bestehender schwammiger, weißlich-gelber Körper. Die zurückbleibende Lösung kann zu Versuchen nicht benutzt werden, da sie nach kurzer Zeit ihre Farbe ändert, sie geht aus einem gelben klaren Zustand in einen schmutzig grauen über. Es ist also fraglich, ob wir überhaupt noch eine Gelatinelösung vor uns haben, d. h. ob nicht der Ausscheidungsprozeß mit chemischen Reaktionen verbunden ist.

Der Gehalt an Kaliumkarbonat wurde durch Titration bestimmt. Die Bestimmung beruht darauf, daß eine gewogene Menge des Kaliumkarbonats durch Salzsäure von bekanntem Gehalte neutralisiert und der Sättigungspunkt durch die Farbenänderung eines zur Lösung hinzugefügten Indikators erkannt wird. Aus der Reaktionsgleichung:

$$\underset{(138{,}28)}{K_2CO_3} + \underset{(2\cdot 36{,}5)}{2\,HCl} = 2\,KCl + H_2O + CO_2$$

folgt, daß $2 \cdot 36{,}5$ g Salzsäure 138,28 g Kaliumkarbonat entsprechen; wurden v ccm $^1/_1$ normaler Salzsäure zur Titration eines Gewichtes von p g Kaliumkarbonatlösung verbraucht, so ergab sich das Kaliumkarbonat, das in diesen p g Lösung enthalten war, aus folgender Proportion:

$$138{,}28 : 2 \cdot 36{,}5 = x : \frac{v \cdot 36{,}5}{1000}.$$

In p g Lösung waren also $0{,}06914 \cdot v$ g Kaliumkarbonat vorhanden und unsre Lösung war demnach $\frac{6{,}914 \cdot v}{p}$ prozentig.

Praktisch gestaltete sich die Titration folgender-

maßen. Um keine Flüssigkeit durch Verdunsten zu verlieren, dienten zur Entnahme der zur Titration nötigen Menge der Lösung Pipetten, deren Beschaffenheit ein Verdampfen der Flüssigkeit verhinderte; sie hatten nebenstehende Form und wurden genau wie die Pyknometer gereinigt. Durch Wägen vor und nach dem Füllen war die Menge der zu titrierenden Flüssigkeit bestimmt. Diese wurde sodann in ein kleines Becherglas gegossen, die Pipetten mehrere Male mit destilliertem Wasser nachgespült und darauf die Lösung im Becherglas mit einem oder zwei Tropfen einer Lösung von 1 g Methylorange in 1 l Wasser[1]) versetzt, worauf die Lösung eine zitronengelbe Farbe annahm. Aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette ließ man nun unter stetem Umschwenken des Becherglases solange Salzsäure zufließen, bis die ursprüngliche gelbe Farbe in eine orangebräunliche umschlug. Um den Stand der Salzsäure in der Bürette genau ablesen zu können, wurde hinter die Bürette ein schwarz-weißer Papierstreifen[2]) gehalten.

Fig. 1.

Die Titration des Kaliumkarbonats in Gelatine-Wassergemischen konnte nicht so durchgeführt werden wie in Glyzerin-Wassergemischen; wurde die zu titrierende Lösung mit Methylorange versetzt und Salzsäure zugegeben, so ging der Farbenumschlag so langsam und undeutlich von statten, daß man keinen auch nur einigermaßen sicheren Anhaltspunkt für sein Eintreten hatte. Wurde dagegen die zu titrierende

[1]) Gutbier und Birkenbach, Maßanalyse, S. 10.

[2]) Mohr, Titriermethode, S. 17.

Lösung sehr stark verdünnt und erhitzt, so trat der Farbenumschlag in seiner gewohnten Schärfe wieder ein. Genau dasselbe Verfahren mußte bei den späteren Versuchen bei der Titration von Chlornatrium in Gelatine-Wassergemischen mit Silbernitrat beobachtet werden.

Zunächst wurde die Leitfähigkeit einer Lösung von Kaliumkarbonat in wässrigen Alkohollösungen bestimmt und zwar wurden die Alkohol-Wassergemische unter denselben Konzentrationsverhältnissen hergestellt, wie sie E. Cuno[1]) in seiner Arbeit „Über Lösungen in Gemischen von Wasser und Alkohol“ benutzte. Die Versuchstemperatur 15° C. wurde beibehalten. Der Salzgehalt bezieht sich hier auf das Volumen der Lösung, während er später der Einheitlichkeit halber auf das Gewicht bezogen wurde, der Prozentgehalt an Alkohol bezieht sich auf das Gewicht. In den folgenden Tabellen sind links die von Cuno, rechts die von mir gefundenen Werte aufgeführt, dabei bedeutet S den Salzgehalt, $\varkappa$ die Leitfähigkeit und a den Prozentgehalt an Alkohol.

Tabelle 1.

Reines Wasser.

S	$\varkappa$	S	$\varkappa$
41,03	0,2069	32,91	0,1957
34,41	0,1986	23,16	0,1638
27,51	0,1809	8,58	0,0781
13,69	0,1147	2,38	0,0233
6,90	0,0653	0,45	0,0056
Cuno		Krehbiel	

Tabelle 2.

a = 4.

S	$\varkappa$	S	$\varkappa$
35,79	0,1700	37,76	0,1724
28,96	0,1560	36,00	0,1708
21,22	0,1320	20,88	0,1303
14,48	0,0995	18,83	0,1215
7,20	0,0572	14,81	0,1011
Cuno		Krehbiel	

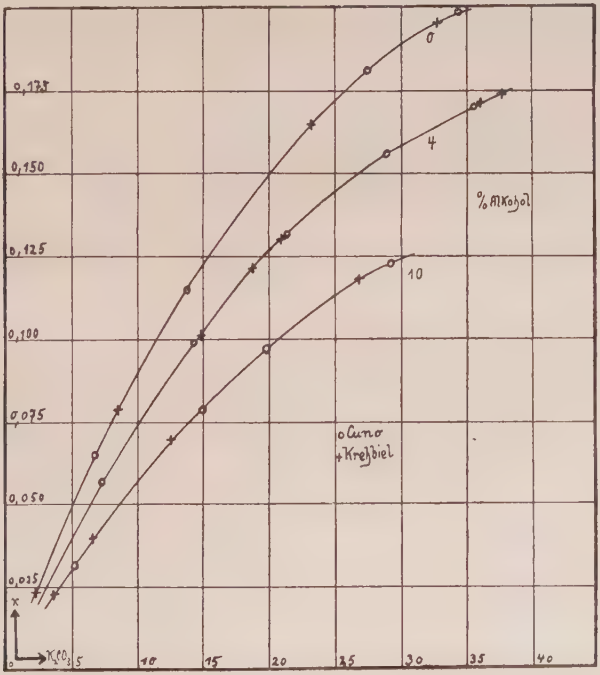
[1]) E. Cuno, Dissertation Erlangen 1907, S. 32.

Tabelle 3.

a = 10.

S	x	S	x
29,33	0,1221	26,74	0,1176
19,83	0,0970	12,60	0,0698
14,90	0,0787	6,51	0,0401
5,12	0,0324	3,42	0,0230
Cuno		Krehbiel	

Trägt man nun die von Herrn Cuno und mir gefundenen Werte in dasselbe Kurvennetz graphisch auf, so zeigt sich ein stetiger Verlauf der Kurven, wie aus der folgenden Kurventafel ersichtlich ist.



Kurventafel 1.

2. Abschnitt.

Leitfähigkeit von Kaliumkarbonat.

a) In Glyzerin-Wassergemischen.

Als Versuchstemperatur wurde nach dem Vorgang Kohlrauschs 18° C. gewählt. Der Salzgehalt bezieht sich jetzt, wie schon erwähnt, auf 100 g der Lösung, ebenso der Glyzeringehalt. Die Resultate meiner Beobachtungen finden sich in folgenden Tabellen, in denen S den Salzgehalt in 100 g Lösung, $\varkappa$ die Leitfähigkeit in der bereits auf S. 5 gegebenen Definition und g den Prozentgehalt an Glyzerin bedeuten.

Tabelle 4.
g = 0.
(Reines Wasser.)

S	$\varkappa$
51,64	0,1305
46,68	0,1733
43,22	0,1986
38,63	0,2193
25,99	0,2098
19,32	0,1741
13,57	0,1368
9,19	0,0982
5,61	0,0635

Tabelle 5.
g = 2.

S	$\varkappa$
43,34	0,1804
35,49	0,2082
28,90	0,2065
22,93	0,1853
19,84	0,1678
16,92	0,1520
13,00	0,1225
9,54	0,0948

Tabelle 6.
g = 4.

S	$\varkappa$
49,72	0,1228
44,96	0,1554
39,41	0,1835
32,80	0,1979
27,45	0,1904
21,74	0,1692
15,39	0,1326
10,98	0,1017

Tabelle 7.
g = 6.

S	$\varkappa$
48,78	0,1195
43,68	0,1506
37,15	0,1771
33,43	0,1852
28,01	0,1816
19,25	0,1486
8,39	0,0759
4,77	0,0469

Tabelle 8.
g = 8.

S	$\varkappa$
47,33	0,1184
39,78	0,1551
34,82	0,1692
27,49	0,1696
20,56	0,1467
17,17	0,1297
14,28	0,1123
10,93	0,0908

Tabelle 9.
g = 10.

S	$\varkappa$
46,93	0,1116
44,48	0,1248
36,48	0,1521
30,51	0,1603
18,23	0,1283
12,25	0,0932
9,98	0,0793
9,35	0,0752

Tabelle 10.

g = 15.

S	ϰ
47,33	0,0804
42,29	0,1051
37,40	0,1220
31,20	0,1342
23,75	0,1296
18,78	0,1123
14,51	0,0930
8,69	0,0680

Tabelle 11.

g = 20.

S	ϰ
44,91	0,0740
41,97	0,0836
36,02	0,0997
27,85	0,1125
21,76	0,1055
19,68	0,0895
11,94	0,0677
7,81	0,0463

Tabelle 12.

g = 25.

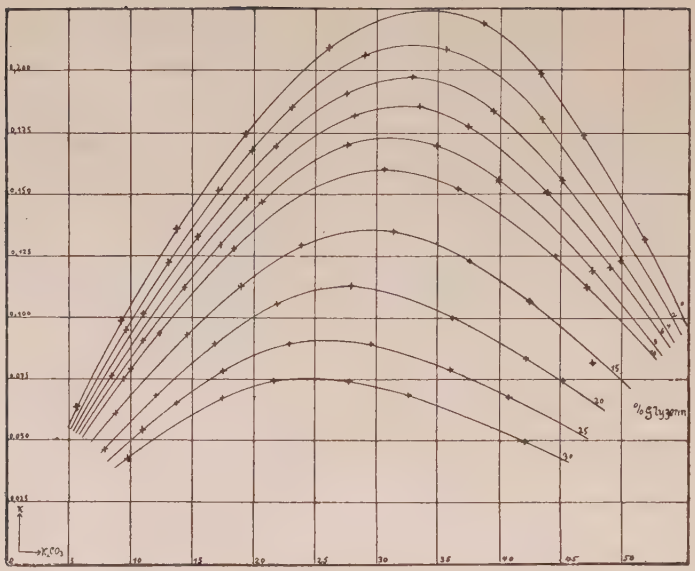
S	ϰ
40,56	0,0675
35,79	0,0791
29,43	0,0893
22,82	0,0899
17,40	0,0785
13,63	0,0657
10,82	0,0549

Tabelle 13.

g = 30.

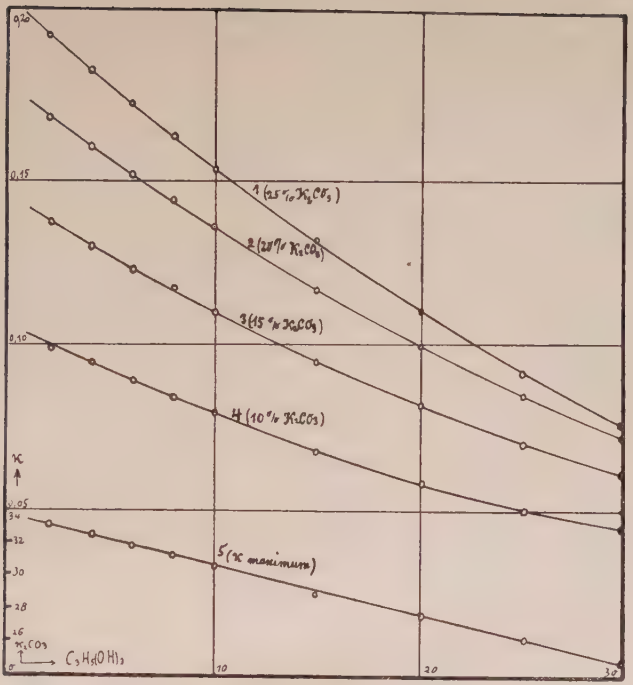
S	ϰ
41,88	0,0491
32,43	0,0682
27,69	0,0738
21,51	0,0741
17,38	0,0672
9,73	0,0429

Aus der graphischen Darstellung, in der die Konzentration an Salz als Abszisse und die Leitfähigkeit als Ordinate aufgetragen ist, ergibt sich, daß die Kurven der Leitfähigkeit für Kaliumkarbonat in Glyzerin-Wassergemischen analog verlaufen wie in reinem Wasser, d. h. die Leitfähigkeit nimmt mit wachsendem Salzgehalt erst bis zu einem Maximum zu und dann wieder ab. Weiter sieht man, daß die Leitfähigkeit mit wachsendem Glyzeringehalt abnimmt.



Kurventafel 2.

Wie aus den in der folgenden Kurventafel 3 enthaltenen Kurven 1—4, für die als Abszisse der Glyzeringehalt und als Ordinate die Leitfähigkeit aufgetragen wurde, zu erkennen ist, ist bei gleicher Salzkonzentration die Abnahme der Leitfähigkeit nicht proportional dem Glyzeringehalt, sondern wird mit wachsendem Glyzeringehalt stets kleiner. Desgleichen ersieht man aus Kurve 5, für die als Abszisse der dem Maximum der Leitfähigkeit entsprechende Glyzeriugehalt und als Ordinate der entsprechende Salzgehalt aufgetragen ist, daß sich das Maximum der Leitfähigkeit von Lösungen mit steigendem Glyzeringehalt zu Lösungen mit sinkendem Salzgehalt verschiebt.



Kurventafel 3.

b) In Gelatine-Wassergemischen.

Bekanntlich geht die Gelatine allmählich aus dem flüssigen Zustand in den festen über. Es war nun zu untersuchen: Ändert sich die Leitfähigkeit einer Salzlösung in Gelatine-Wassergemischen mit dem Erstarrungsprozeß oder nicht? Einen gelegentlichen Versuch machte darüber E. Fraas[1]), allerdings bloß für eine reine Gelatinelösung; er fand, daß der Widerstand

[1]) E. Fraas, Wied. Annal. 53, 1074.

merklich konstant blieb. Es wurde nun das Verhalten der Leitfähigkeit von Kaliumkarbonat in vier verschiedenen Gelatine-Wassergemischen bei 18° C. beobachtet, wenn die flüssige Lösung allmählich erstarrte. Nachstehend folgen mit der jeweiligen Zeitangabe die Ablesungen auf der Brückenwalze, wie sie innerhalb dreier aufeinander folgender Tage gemacht wurden. Es bedeuten dabei s die Konzentration an Kaliumkarbonat, p die Konzentration an Gelatine und $\varkappa$ die Leitfähigkeit.

Tabelle 14.

p = 2.

s		4,78	3,51	2,46	1,75
1. Tag	9 h	927,8	920,9	521,6	599,9
	12 h	927,7	920,8	521,5	599,9
	3 h	927,7	920,8	521,5	599,9
	6 h	927,8	920,8	521,6	600,0
2. Tag	9 h	927,6	920,7	521,3	599,9
	12 h	927,8	921,0	521,4	599,8
	3 h	927,8	920,9	521,4	599,9
	6 h	927,7	920,9	521,6	599,8
3. Tag	9 h	927,7	920,8	521,5	600,1
	12 h	927,8	920,8	521,5	600,0
	3 h	927,8	920,9	521,4	600,0
	6 h	927,8	920,8	521,5	599,9
$\varkappa$		0,04991	0,03790	0,02762	0,01941

Tabelle 15.

p = 8.

s		3,99	3,36	2,61	1,90
1. Tag	9 h	471,3	508,8	583,2	652,5
	12 h	471,3	508,8	583,2	652,3
	3 h	471,2	508,7	583,0	652,4
	6 h	471,1	508,7	583,1	652,6
2. Tag	9 h	471,3	508,6	583,3	652,6
	12 h	471,4	508,9	583,4	652,7
	3 h	471,5	510,0	583,3	652,6
	6 h	471,5	508,8	583,2	652,6
3. Tag	9 h	471,4	508,9	583,2	652,5
	12 h	471,3	508,8	582,9	652,4
	3 h	471,2	508,7	583,1	652,5
	6 h	471,2	508,7	583,2	652,5
$\varkappa$		0,03375	0,02824	0,02153	0,01576

Tabelle 16.

		p = 15		p = 20	
s		2,75	2,11	1,49	1,26
1. Tag	9 h	626,5	678,3	781,5	810,0
	12 h	626,4	678,2	781,4	810,1
	3 h	626,4	678,3	781,3	810,1
	6 h	626,3	678,1	781,4	810,2
2. Tag	9 h	626,6	678,0	781,5	809,9
	12 h	626,7	678,3	781,6	809,8
	3 h	626,7	678,4	781,7	809,7
	6 h	626,5	678,5	781,6	809,9
3. Tag	9 h	626,5	678,6	781,5	810,1
	12 h	626,5	678,6	781,4	810,0
	3 h	626,4	678,5	781,5	810,0
	6 h	626,4	678,3	781,5	810,1
$\varkappa$		0,01801	0,01378	0,00841	0,00683

Wie aus den Tabellen hervorgeht, bleibt die Leitfähigkeit mit zunehmender Erstarrung konstant. Ferner ist hieraus ersichtlich, daß mit wachsendem Gelatinegehalt die Leitfähigkeit abnimmt.

2. Teil.

Überführungszahlen in zähen Lösungsmitteln.

1. Abschnitt.

Zu den Vorversuchen wurde der Apparat von G. Wiedemann benutzt; derselbe besteht aus zwei Glaszylindern, welche zur Aufnahme der Elektroden dienen; in diese Glaszylinder tauchen zwei doppelknieförmig gebogene Glasrohre ein, welche aber nicht wie bei G. Wiedemann durch einen gabelförmigen Kautschukschlauch miteinander verbunden wurden, sondern nach einer Abänderung von Kirmis durch ein ⌒-förmig gebogenes Glasrohr mit in der Mitte angesetztem Hahn, so daß der Apparat folgende Gestalt hatte:

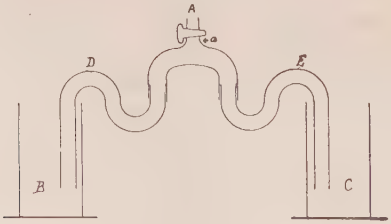


Fig. 2.

Die Handhabung gestaltete sich folgendermaßen. Zunächst wurde der Hahn bei A aufgedreht und dann die zu untersuchende Flüssigkeit in die beiden Bechergläser B und C gebracht. Dann wurde bei A solange angesaugt,

bis die Flüssigkeit die durch a bezeichnete Stellung erreicht hatte und dann der Hahn geschlossen. Dabei wurde darauf geachtet, daß bei den Stellen D und E keine Luftblasen entstanden, was erst nach öfterem raschen Ansaugen gelang. Es war bei den Versuchen von großer Wichtigkeit, ob die Flüssigkeit in der mittleren Schicht keine Veränderung in ihrer Konzentration erfahren hatte, wie sie z. B. durch Diffusion bewirkt sein konnte. Eine solche Veränderung der Konzentration infolge Diffusion sollte die eigenartige Biegung der Glasrohre verhindern. Dabei war aber eine Kontrolle, ob eine Veränderung auch wirklich nicht stattgefunden, durch Analyse einer mittleren Schicht nach dem Versuch nicht möglich. Um mich nun zu vergewissern, ob die mittlere Schicht keine Veränderung erfahren hatte, wurde für die späteren Versuche, wo sich z. B. bei Kaliumkarbonat die mittlere

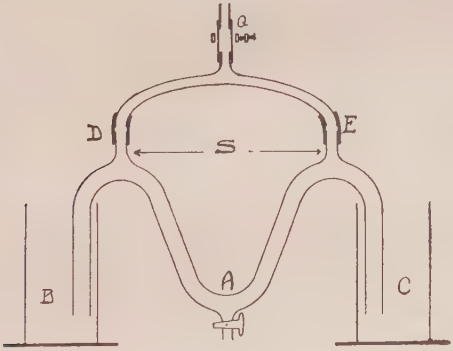


Fig. 3.

Schicht nicht nur in ihrer Konzentration, sondern auch, weil Anoden aus demselben Metall nicht verwendet werden konnten, durch Ausbreitung der sekundären Produkte in ihrer chemischen Zusammen-

setzung ändern konnte, der Apparat so umgeändert, daß eine Analyse der mittleren Schicht nach dem Versuche möglich war. Es wurde deshalb der Bogen bei A anstatt nach oben nach unten geführt, so daß der Apparat jetzt vorstehende Gestalt hatte.

Bei D und E wurden ferner noch zwei Rohransätze angebracht, die durch Gummischläuche mit zwei Öffnungen eines T-Stückes verbunden waren, an dessen drittem Ende ebenfalls ein Schlauchansatz mit Quetschhahn angebracht war. Nach dem Füllen der beiden Bechergläser B und C wurde bei Q angesaugt, bis die Flüssigkeit bis S gestiegen war. Das lästige mehrmalige Ansaugen fiel hier fort, da die Form des Apparates die Bildung von Luftblasen ausschloß; nach dem Versuch wurde der Quetschhahn geöffnet, die Flüssigkeit fiel in die beiden Gläser zurück, während in dem Teile D-A-E die mittlere Schicht zurückblieb, die zur Analyse durch den Hahn A herausgenommen wurde. Der innere Durchmesser der Bechergläser betrug ungefähr 4 cm, der des Glasrohres ca. 1,5 cm. Auf die Bechergläser wurden als Schutz gegen Verunreinigung rechteckige Glasplatten mit eingesetzten Klemmschrauben für die Aufnahme der Elektroden und mit halbkreisförmigen Ausschnitten für die Glasrohre gelegt. Weiter wurde noch ein zweiter Apparat hergestellt, der den Vorteil hatte, daß er überall den gleichen Querschnitt besaß. Der Raum für die Anoden, Kathoden- und mittlere Lösung war hierbei gleich groß. Er bestand aus drei gleichgroßen U-Rohren mit unten angesetztem Hahn, die zu einem Ganzen starr verbunden waren und an den Ansatzstellen Gasrohransätze hatten. Der Durchmesser betrug ungefähr 3 cm. Der Apparat hatte folgende Gestalt:

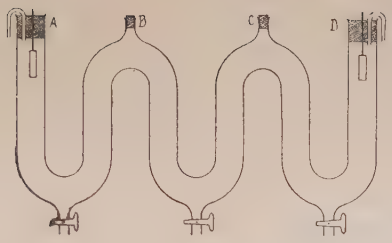


Fig. 4.

Die Öffnungen ABCD wurden während des Versuchs durch Korke geschlossen, die bei A und D zweimal durchbohrt waren, um die Elektroden aufnehmen zu können, sowie ein Glasrohr, das zum Entweichen der Gase diente. Beide Apparate waren auf Holzgestellen aufmontiert.

Bei den Analysen bei Kaliumkarbonat stellte es sich als notwendig heraus, dieselben auf das gleichzeitige Vorhandensein von Kaliumkarbonat und Kaliumhydroxyd in einer Lösung auszuführen. Es wurde deshalb das Kaliumkarbonat mit Chlorbaryum im Überschußversetzt, worauf sich gemäß der Reaktionsgleichung $K_2CO_3 + BaCl_2 = 2\,KCl + BaCO_3$ unlösliches Baryumkarbonat ausschied. Es war dann in der Lösung KCl, $BaCO_3$, $BaCl_2$ und event. KOH. Diese Lösung wurde jetzt ein bis zwei Tropfen einer Lösung von 1 g Phenolphtalein in 100 ccm gewöhnlichem Alkohol versetzt. Phenolphtalein färbt bekanntlich die Karbonate und Hydroxyde der Alkalien rot, während es selbst eine weiße Farbe besitzt. Nahm also die Lösung eine rote Farbe an, so war KOH in der Lösung vorhanden; eine quantitative Analyse wurde nicht benötigt (s. S. 27).

Im weiteren Verlaufe der Überführungsversuche mußten auch Analysen auf Na gemacht werden und

dies geschah durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung als Titrierflüssigkeit und Kaliumchromat als Indikator[1]). Fügt man Silbernitrat zu einer mit Kaliumchromat versetzten NaCl-Lösung, so bildet sich zuerst AgCl und dann erst rotes Ag_2CrO_4. Ist also alles Cl unserer Lösung in AgCl verwandelt, so tritt der Farbenumschlag ein und der Chlornatriumgehalt ergibt sich für ein Gewicht p einer NaCl-Lösung, zu dessen Titrierung v ccm $^1/_{10}$ normaler Silbernitratlösung benötigt wurden, aus folgender Gleichung:

$$\underset{58,5}{NaCl} + \underset{169,69}{AgNO_3} = AgCl + NaNO_3$$

bezw. $$58,5 : 169,69 = x : \frac{169,69 \cdot v}{10000}$$

also $$x = \frac{v \cdot 58,5}{10000}.$$

In p Gramm Lösung waren also $\frac{v \cdot 58,5}{10000}$ g NaCl vorhanden, mithin war unsere Lösung $\frac{v \cdot 0,585}{p}$ prozentig.

Die Titration wurde folgendermaßen ausgeführt. Zu einer Lösung von ca. 10 g NaCl wurden 4 bis 5 Tropfen einer kalt gesättigten Kaliumchromatlösung beigefügt, worauf die Lösung eine kanariengelbe Farbe annahm. Sodann wurde die Silbernitratlösung tropfenweise zugegeben, wobei an den Einfallstellen durch momentane Ag_2CrO_4-Bildung ein roter Fleck entstand, der durch Umschütteln des Titriergefäßes wieder verschwand. War die Lösung gesättigt, d. h. alles Cl

[1]) Mohr, Titriermethode, S. 425.

als AgCl ausgeschieden, so schlug die gelbe Farbe in eine braunrote um. Bei den NaCl-Lösungen in Gelatine-Wassergemischen wurden die Analysen auch durch Titration ausgeführt, nur wurden die zu titrierenden Lösungen wie bei Kaliumkarbonat vorher stark verdünnt und erhitzt.

Als Vorversuche für die Bestimmung der Überführungszahlen wurde die Überführung von Cu in wässeriger $CuSO_4$-Lösung mit Kupferanode und Platinkathode bestimmt mit dem Apparat von G. Wiedemann. Die Analyse auf Kupfer wurde durch Abdampfen des Sulfats im Platintiegel bewerkstelligt. Ein Voltameter brauchte nicht in den Stromkreis eingeschaltet zu werden, da die gesamte zersetzte Menge durch das an der Anode gelöste und an der Kathode niedergeschlagene Kupfer bestimmt war. Auf die Temperatur brauchte keine Rücksicht genommen zu werden, sie war wie auch bei allen späteren Versuchen gleich der Zimmertemperatur. Der Prozentgehalt an Kupfer wurde wie bei G. Wiedemann auf das Volumen bezogen; zu Ermittlung desselben diente das Ostwaldsche Pyknometer. Die Berechnung der Überführungszahl gestaltete sich folgendermaßen. In der Kathodenlösung waren nach der Elektrolyse a g Kupfer, an der Kathode waren niedergeschlagen b g Kupfer, also enthielt die Lösung an der Kathode im ganzen a + b g Kupfer; das gleichgroße Volumen der unzersetzten Lösung enthielt nun bloß c g Kupfer, also waren in der Kathodenlösung a + b − c g Kupfer mehr wie vor der Elektrolyse und diese Zunahme mußte gleich der Abnahme an der Anode sein, die sich zu e—(d—b) ergab, wenn d der Kupfergehalt der Anodenlösung nach der Analyse, c derselbe von der Elektro-

lyse. Die Überführungszahl des Kupfers ergab sich dann zu $\frac{a+b-c}{b} = \frac{e-d+b}{h}$.

Als Überführungszahlen ergaben sich für Cu für Konzentrationen zwischen 1,175% und 3,226% Cu Werte zwischen 0,3617 und 0,3011. G. Wiedemanns[1]) Werte für die Überführungszahlen liegen zwischen 0,3600 und 3210 für die Konzentrationen 1,525—3,168. Die Übereinstimmung der Zahlen mit denen von G. Wiedemann ist eine ebenso gute, wie sie auch sonst bei Überführungszahlen gefunden wird und bei den schwierigen Verhältnissen erzielbar ist.

2. Abschnitt.

I. Beweglichkeit des Kations von Kaliumkarbonat.

a) In Glyzerin-Wassergemischen.

Bei der Bestimmung der Überführungszahlen solcher Salze, für welche Elektroden aus demselben Metall nicht gebraucht werden können, wie z. B. bei den Alkalisalzen, besteht die Gefahr, daß die an den Polen auftretenden sekundären Produkte in die mittlere Schicht gelangen können und so nicht nur eine Änderung in deren Konzentration, sondern auch in ihrer chemischen Zusammensetzung bewirken können. Man hat versucht, dieser Gefahr vorzubeugen. Lenz[2]) und Hopfgartner[3]) überschütteten zur Verhinderung der Ausbreitung der an der Kathode entstehenden Hydroxydionen die Kathode, welche aus Quecksilber

[1]) G. Wiedemann, Poggend. Annal. 99, S. 190. 1856.
[2]) Lenz, Mem. Petr. Ak. 30, Nr. 9. 1882.
[3]) Hopfgartner, Phys. Chem. 25, 115. 1898.

bestand, mit konzentrierter Chlorzinklösung; dadurch wurde aber eine genaue Analyse der Lösung in der Umgebung der Kathode verhindert. Noyes[1]) glaubte diese Schwierigkeit besser vermeiden zu können, wenn er während der Elektrolyse zu den Lösungen in der Umgebung der Kathode und Anode nach und nach genügende Mengen von der Säure bezw. Base, aus der das Salz bestand, hinzufügte, um die Lösung neutral zu erhalten. Von diesen Vorsichtsmaßregeln wurde abgesehen und nur durch Regulierung der Stromstärke und Zeitdauer eine Veränderung der mittleren Schicht hintanzuhalten versucht. Es ist nämlich der unveränderte Befund der mittleren Schicht nach der Elektrolyse die notwendige aber auch hinreichende Bedingung, die bei der Bestimmung der Überführungszahlen einzuhalten ist. Schon Hittorf[2]) hat wiederholt darauf aufmerksam gemacht, daß man die wahren Werte der Überführungszahlen nur dann finden kann, wenn die an dem einen Pol entstehenden Verbindungen nicht bis zum andern gelangen können, d. h. wenn die in ihrer Konzentration und Zusammensetzung veränderten Polflüssigkeiten durch eine unveränderte Schicht des Elektrolyten getrennt sind. Aus diesem Grunde wurde die auf S. 23 beschriebene qualitative Analyse ausgeführt, weil die Titrierung mit Methylorange allerdings den gleichen Kaliumgehalt ergeben konnte, dabei aber in der Lösung neben dem Karbonat noch Hydroxyd vorhanden sein konnte, d. h. daß die mittlere Schicht nicht ihre Konzentration,

[1]) Noyes, Phys. Chem. 36, 63. 1901.

[2]) Hittorf, Poggend. Annal. 103, S. 21 und 33. 1858; 106, S. 103ff. 1859.

wohl aber ihre Zusammensetzung geändert hatte. Sollte dies nicht der Fall, also kein Hydroxyd in der Lösung vorhanden sein, so mußte nach S. 23 bei Zugabe von Phenolphtalein die Lösung ihre weiße Farbe beibehalten. Diese Untersuchung der mittleren Schicht wurde nach Beendigung eines jeden Versuchs sofort ausgeführt, um zu sehen, ob der Versuch überhaupt brauchbar war.

Die Berechnung der Überführungszahlen, die jetzt auf das Gewicht der Lösung bezogen werden, war folgende. Im Gewicht a der Kathodenlösung wurden nach dem Versuch gefunden b g Kalium; in demselben Gewicht a der unzersetzten Lösung waren enthalten c g Kalium, also war in der Kathodenlösung b—c g Kalium mehr wie vor der Elektrolyse. Dieser Gewinn von Kalium mußte gleich dem Verlust an Kalium in der Anodenlösung sein. Befanden sich im Gewicht d der Anodenlösung nach der Elektrolyse e g Kalium und waren im gleichen Gewicht d der unzersetzten Lösung f g Kalium vorhanden, so war dieser Verlust an Kalium f—e g. Das dem im Voltameter abgeschiedenen Silber entsprechende Kalium betrug h g, mithin war die Überführungszahl $= \frac{b-c}{h} = \frac{f-e}{h}$. Die Beweglichkeiten wurden dann durch Multiplikation mit dem Äquivalentleitvermögen erhalten. Nachstehend folgen die Tabellen über diese Versuche. Untersucht wurden die Lösungen von Kaliumkarbonat in reinem Wasser, sowie in 25 und 50 %igen Glyzerin-Wassergemischen.

Tabelle 17.

Reines Wasser.

Prozentgehalt an Kaliumkarbonat	4,003	6,324	7,685	9,928	10,124	15,012
Prozentgehalt an Kalium	2,266	3,580	4,350	5,620	5,731	8,498
Im Voltameter abgeschiedenes Silber	1,0022	1,0022	1,0516	0,8003	0,8706	1,1462
Dem entsprechendes Kalium k	0,3707	0,3707	0,3814	0,2903	0,3158	0,4153
Prozentgehalt der Lösung an der Anode . . .	2,183	3,339	4,083	5,552	5,658	8,399
Gewicht dieser Lösung	260,34	86,32	84,35	259,63	263,45	258,64
Gehalt dieser Lösung an Kalium	5,683	2,882	3,444	14,415	14,907	21,725
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	5,899	3,090	3,669	14,592	15,099	21,980
Abnahme an Kalium	0,216	0,218	0,225	0,177	0,192	0,255
Prozentgehalt der Lösung an der Kathode . .	2,352	3,826	4,615	5,688	5,814	8,593
Gewicht dieser Lösung	250,17	88,95	85,28	261,39	253,59	266,32
Gehalt dieser Lösung an Kalium	5,884	3,403	3,937	14,867	15,298	22,885
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	5,669	3,184	3,710	14,690	15,107	22,631
Zunahme an Kalium	0,215	0,219	0,227	0,177	0,191	0,254
Mittel aus Ab- und Zunahme m	0,2155	0,2185	0,226	0,177	0,1915	0,2545
Überführungszahl des Kaliums $\frac{m}{k}$	0,5813	0,5901	0,5926	0,6098	0,6065	0,6128
Leitfähigkeit der unzersetzten Lösung bei 18° C.	0,04552	0,06910	0,08251	0,1028	0,1045	0,1451
Äquivalentkonzentration $\cdot 10^3$	0,6001	0,9672	1,1895	1,5660	1,6031	2,421
Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 18° C.	75,90	71,44	69,21	65,65	65,25	58,57
Beweglichkeit des Kaliumions $\frac{m}{k}\Lambda$ bei 18° C : $l_{K\,18}$	44,12	42,16	41,01	40,03	39,56	35,89

Nach Kohlrausch sinkt die Beweglichkeit von 61,3 auf 55,5, wenn die Äquivalentkonzentration $\cdot 10^3$ von 0,01—0,1 steigt.

(Graphische Darstellung siehe S. 41.)

Tabelle 18.

25% Glyzerin.

Prozentgehalt an Kaliumkarbonat	3,981	5,834	6,125	7,635	15,883	17,634
Prozentgehalt an Kalium	2,254	3,303	3,467	4,322	8,991	9,982
Im Voltameter abgeschiedenes Silber	0,9306	1,1961	0,5769	0,6819	1,2021	1,0614
Dem entsprechendes Kalium k	0,3375	0,4339	0,2092	0,2473	0,4359	0,3849
Prozentgehalt der Lösung an der Anode	2,186	3,213	3,334	4,161	8,700	9,903
Gewicht dieser Lösung	261,94	258,45	84,39	82,69	83,48	254,91
Gehalt dieser Lösung an Kalium	5,725	8,304	2,814	3,441	7,263	25,457
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	5,904	8,536	2,926	3,574	7,506	25,244
Abnahme an Kalium	0,179	0,232	0,112	0,133	0,243	0,213
Prozentgehalt der Lösung an der Kathode	2,321	3,392	3,599	4,482	9,279	10,059
Gewicht dieser Lösung	265,68	258,43	84,09	83,94	85,42	274,03
Gehalt dieser Lösung an Kalium	6,166	8,765	3,026	3,763	7,926	27,565
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	5,988	8,535	2,915	3,629	7,680	27,354
Zunahme an Kalium	0,178	0,230	0,111	0,134	0,246	0,211
Mittel aus Ab- und Zunahme m	0,1785	0,231	0,1115	0,1335	0,2445	0,212
Überführungszahl des Kaliums $\frac{m}{k}$	0,5288	0,5324	0,5329	0,5398	0,5543	0,5508
Leitfähigkeit der unzersetzten Lösung bei 18° C.	0,02251	0,03140	0,03301	0,03988	0,07343	0,07901
Äquivalentkonzentration $\cdot 10^3$	0,6223	0,9225	0,9697	1,252	2,682	3,001
Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 18° C.	36,17	34,14	34,04	32,61	27,38	26,28
Beweglichkeit des Kaliumions $\frac{m}{k} \cdot \Lambda$ bei 18° C. $= l_{K\,18}$	19,35	18,18	18,14	17,60	15,18	14,48

Tabelle 19.

50 % Glyzerin.

Prozentgehalt an Kaliumkarbonat	4,321	7,652	9,783	10,831	15,125	16,034
Prozentgehalt an Kalium	2,446	4,332	4,538	6,131	8,562	9,077
Im Voltameter abgeschiedenes Silber	0,9943	1,0649	1,4846	1,1011	0,8988	0,9521
Dem entsprechendes Kalium k	0,3606	0,3862	0,5384	0,3993	0,3260	0,3453
Prozentgehalt der Lösung an der Anode	2,378	4,261	5,218	5,902	8,498	8,873
Gewicht dieser Lösung	256,43	261,56	82,96	85,47	254,65	83,86
Gehalt dieser Lösung an Kalium	6,098	11,145	4,329	5,044	21,640	7,441
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	6,272	11,331	4,594	5,240	21,804	7,612
Abnahme an Kalium	0,174	0,186	0,265	0,196	0,164	0,171
Prozentgehalt der Lösung an der Kathode	2,523	4,408	5,853	6,368	8,635	9,291
Gewicht dieser Lösung	223,37	243,42	83,17	81,86	221,92	80,84
Gehalt dieser Lösung an Kalium	5,636	10,730	4,868	5,213	19,161	7,54
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	5,464	10,545	4,606	5,019	19,000	7,338
Zunahme an Kalium	0,172	0,185	0,262	0,194	0,161	0,173
Mittel aus Ab- und Zunahme m	0,173	0,1855	0,2635	0,195	0,1625	0,172
Überführungszahl des Kaliums $\frac{m}{k}$	0,4798	0,4803	0,4894	0,4883	0,4985	0,4981
Leitfähigkeit der unzersetzten Lösung bei 18° C.	0,01192	0,02004	0,02484	0,02705	0,03501	0,03652
Äquivalentkonzentration $\cdot 10^3$	0,7175	1,299	1,685	1,882	2,701	2,881
Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 18° C.	16,61	15,43	14,75	14,39	12,97	12,67
Beweglichkeit des Kaliumons $\frac{m}{k} \cdot \Lambda$ bei 18° C. $= l_{K18}$	7,98	7,41	7,22	7,01	6,76	6,31

Die folgenden Tabellen enthalten zusammenfassend die den Konzentrationen c an Kaliumkarbonat entsprechenden Beweglichkeiten des Kaliumions bei 18° C. l_{K18}.

Tabelle 20.
Wasser

c	l_{K18}
4,003	44,12
6,324	42,16
7,685	41,01
9,928	40,03
10,124	39,56
15,012	35,89

Tabelle 21.
25% Glyzerin.

c	l_{K18}
3,981	19,35
5,834	18,18
6,125	18,14
7,635	17,60
15,883	15,18
17,634	14,48

Tabelle 22.
50% Glyzerin.

c	l_{K18}
4,321	7,98
7,652	7,41
9,783	7,22
10,831	7,01
15,125	6,46
16,034	6,31

Es geht daraus hervor, daß der Glyzerinzusatz die Beweglichkeit beträchtlich herabdrückt, ferner daß die Beweglichkeit in Glyzerin-Wassergemischen gerade wie in wässriger Lösung mit steigender Salzkonzentration sinkt. Die Kurven, welche l_K als Funktion von C darstellen, verlaufen nahezu gerade.

b) In Gelatine-Wassergemischen.

Als Apparat wurde für diese Bestimmungen ein ⌊⌋-Rohr benutzt. Um die mittlere Schicht nach dem Versuch auf ihre Unverändertheit kontrollieren zu können, wurde zuerst in der bekannten Weise durch Ritzen des Glases und Umlegen eines bis zur Rotglut erhitzten Eisendrahtes ein mittleres Stück herausgesprengt. Dabei war aber die Gelatine durch das Umlegen des heißen Eisendrahtes wieder flüssig geworden. Es wurde daher der Apparat in einer neuen

Form hergestellt, die schon von vornherein aus drei Teilen bestand, die durch Kautschukschläuche zu einem Ganzen verbunden waren.

Als Elektroden wurden zunächst horizontale Elektroden verwendet. Der Verschluß war genau derselbe wie bei dem früher beschriebenen zweiten Apparate (S. 23). Die Elektroden wurden in die flüssige Lösung ca. 1 cm tief eingelassen und dann die Lösung erstarren gelassen. Der Prozentgehalt der zu diesen ersten Versuchen verwendeten Lösungen an Gelatine betrug $2^0/_0$, der Salzgehalt lag zwischen den Grenzen 2,069 und $3{,}125^0/_0$. Schon nach Verlauf von drei bis vier Stunden war die Lösung an der Anode und Kathode schaumig aufgebläht, da die Gelatine infolge ihrer Zähigkeit die Gase sehr schlecht durchließ. Es wurde daher zu vertikalen Elektroden übergegangen und außerdem über die gelatinierte Lösung an den Polen eine wässrige Salzlösung von gleichgroßer Konzentration gegossen.

Bei diesen Versuchen, zu denen wieder $2^0/_0$ige Gelatinelösungen deren Salzgehalt zwischen 1,975 und 2,893 variierte, verwendet wurden, konnten folgende Beobachtungen, die sich bei den späteren Versuchen bestätigt fanden, gemacht werden: die wässrige Lösung an der Kathode war nach Durchleiten des Stromes nicht mehr klar, sondern getrübt und ungefähr auf das Doppelte ihres Volumens angewachsen. Die Trübung rührte daher, daß die an der Kathode entstehende Lauge die Gelatine allmählich verseifte[1]); es konnte nämlich nach Öffnen des Stromes beobachtet werden, wie die untere Grenze der trüben Schicht mit der Zeit

[1]) Vgl. Paul Lampe, Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Sozietät zu Erlangen 36, 67 (1907).

immer mehr sank, d. h. wie der Verseifungsprozeß ohne Einwirkung des Stromes immer weiter vor sich ging.

Um die vorhin erwähnte Volumänderung sicher nachweisen zu können, wurden dann Versuche durchgeführt in der Weise, daß die Elektroden zuerst eingelassen wurden und zwar so weit, bis sie gerade die gelatinierte Lösung berührten, dann wurde wässrige Lösung so lange zugegossen, bis sie am oberen Ende der Elektroden stand. Die Höhe der wässrigen Lösung war also gleich der Länge der Elektroden. Nach dem Stromdurchgang zeigten sich wieder die früheren Erscheinungen. Die oberen Grenzen der wässrigen Lösungen waren um ziemlich gleichviel gesunken; die unteren Grenzen waren beträchtlich mehr gesunken wie die oberen, und zwar die an der Kathode am meisten; daß an der Kathode eine Volumzunahme der wässrigen Lösung infolge des Verseifungsprozesses eintrat, zeigten schon deutlich die früheren Versuche; daß auch die wässrige Lösung an der Anode zugenommen hatte, bestätigte den ebenfalls schon früher aus der Farbenänderung gezogenen Schluß, daß Gelatine in Lösung gegangen war.

Noch deutlicher trat dies zutage bei dem 2. Versuch in Tabelle 24 auf S. 37. Hier konnte gegen Ende des Versuchs an der Anode eine merkwürdige Erscheinung beobachtet werden. Es stiegen an der Anode nicht mehr Gasblasen einzeln allein auf, sondern mit festflüssiger Substanz vermengt in dünnen getrennten Schichten. Die Oberfläche der wässrigen Lösung war etwas schaumig aufgebläht. Wurde die Anode in die gelatinierte Lösung ca. 2 mm eingelassen, so waren die aufsteigenden Schichten nicht mehr getrennt, sondern

bedeckten zusammenhängend das Platinblech, waren jedoch von Streifen der Längsrichtung des Platinbleches entsprechend durchzogen, genau wie wenn man bei Metallen keinen gleichmäßigen, sondern einen streifigen Niederschlag an der Kathode erhält. Diese Erscheinung konnte an keinem der späteren Versuche mehr wahrgenommen werden.

Nachstehende Skizzen veranschaulichen die Erscheinungen vor und nach der Elektrolyse.

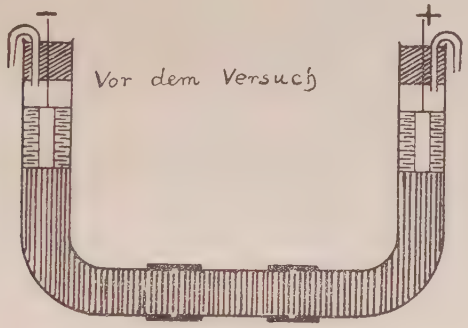


Fig. 5.

Fig. 6.

Bei der Untersuchung der mittleren Schichten zeigte sich nun, daß die Gelatine wiederum flüssig

Tabelle 23.

10 % Gelatine.

Prozentgehalt an Kaliumkarbonat	2,901	2,993	3,124	3,456	3,925	4,326
Prozentgehalt an Kalium	1,642	1,694	1,769	1,958	2,222	2,449
Im Voltameter abgeschiedenes Silber	2,7671	1,9380	2,1082	1,9216	1,9216	2,0593
Dem entsprechendes Kalium k	1,0035	0,7029	0,7646	0,6969	0,6969	0,7469
Prozentgehalt der Lösung an der Anode	1,283	1,453	1,503	1,703	2,001	2,189
Gewicht dieser Lösung	148,35	156,45	154,35	148,45	168,35	153,65
Gehalt dieser Lösung an Kalium	1,903	2,273	2,320	2,528	3,368	3,363
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	2,436	2,650	2,730	2,905	3,740	3,762
Abnahme an Kalium	0,533	0,377	0,410	0,377	0,372	0,399
Prozentgehalt der Lösung an der Kathode	1,999	1,924	2,033	2,210	2,455	2,713
Gewicht dieser Lösung	151,12	159,23	157,14	147,21	162,06	152,77
Gehalt dieser Lösung an Kalium	3,021	3,068	3,195	3,254	3,979	4,144
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	2,482	2,697	2,779	2,880	3,602	3,741
Zunahme an Kalium	0,539	0,371	0,416	0,374	0,377	0,403
Mittel aus Ab- und Zunahme m	0,536	0,374	0,413	0,3755	0,3745	0,401
Überführungszahl des Kaliums $\frac{m}{k}$	0,5340	0,5321	0,5402	0,5389	0,5374	0,5369
Leitfähigkeit der unzersetzten Lösung bei 18° C.	0,02351	0,02399	0,02487	0,02751	0,03126	0,03408
Äquivalentkonzentration $\cdot 10^3$	0,4355	0,4496	0,4696	0,5205	0,5928	0,6549
Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 18° C.	55,25	53,36	52,84	52,86	52,73	52,04
Beweglichkeit des Kaliumions $\frac{m}{k} \cdot \Lambda$ bei 18° C. $= l_{K18}$	29,50	28,39	28,54	28,49	28,34	27,94

Tabelle 24.

20% Gelatine.

Prozentgehalt an Kaliumkarbonat	2,134	2,359	2,567	2,635
Prozentgehalt an Kalium	1,208	1,335	1,453	1,492
Im Voltameter abgeschiedenes Silber	1,6091	1,6725	1,9660	2,1468
Dem entsprechendes Kalium k	0,5836	0,6066	0,7130	0,7786
Prozentgehalt der Lösung an der Anode	1,013	1,140	1,231	1,244
Gewicht dieser Lösung	150,5	151,63	160,35	158,34
Gehalt dieser Lösung an Kalium	1,525	1,729	1,974	1,970
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	1,818	2,024	2,330	2,362
Abnahme an Kalium	0,293	0,305	0,356	0,392
Prozentgehalt der Lösung an der Kathode	1,409	1,537	1,675	1,739
Gewicht dieser Lösung	143,28	148,51	162,60	156,5
Gehalt dieser Lösung an Kalium	2,019	2,283	2,723	2,722
Gehalt desselben Gewichts der unzersetzten Lösung an Kalium	1,731	1,983	2,363	2,334
Zunahme an Kalium	0,288	0,300	0,360	0,388
Mittel aus Ab- und Zunahme m	0,2905	0,3025	0,358	0,390
Überführungszahl des Kaliums $\frac{m}{k}$	0,4978	0,4987	0,5021	0,5009
Leitfähigkeit der unzersetzten Lösung bei 18° C.	0,01223	0,01349	0,01452	0,01484
Äquivalentkonzentration $\cdot 10^3$	0,3258	0,3606	0,3929	0,4033
Äquivalentleitfähigkeit Λ bei 18° C.	37,54	37,41	36,96	36,80
Beweglichkeit des Kaliumions $\frac{m}{k} \cdot \Lambda$ bei 18° C. $= l_{K18}$	18,79	18,76	18,56	18,42

war, wenn auch allerdings nicht in so starkem Maße als wie bei den Versuchen, wo ein mittleres Stück mit einem glühenden Eisendraht herausgesprengt wurde. Die Gelatine tropfte an beiden Enden langsam heraus, so daß an eine Wägung des Glasrohres mit der darin befindlichen Lösung nicht zu denken war. Da diese Erscheinung nicht auftrat, so lange kein Strom durchgeschickt wurde, so mußte diese Verflüssigung auf der Einwirkung des Stromes beruhen, es dürfte dies in erster Linie auf die Verseifung durch die OH-Ionen zurückzuführen sein. Dieser Verseifungsprozeß schien weniger in Betracht zu kommen für konzentriertere Gelatinelösungen. Es wurden daher 10%ige Gelatinelösungen verwendet, die sich nach dem Versuch als fest erwiesen. Im vorstehenden finden sich die Tabellen über die Versuche mit 10 und 20%igen Gelatine-Wassergemischen.

Im folgenden sind ebenfalls die Konzentrationen c an Kaliumkarbonat und die zugehörigen Beweglichkeiten l_{K18} aufgeführt.

Tabelle 25.
10% Gelatine.

c	l_{K18}
2,901	29,50
2,993	28,39
3,124	28,54
3,456	28,49
3,925	28,34
4,326	27,94

Tabelle 26.
20% Gelatine.

c	l_{K18}
2,134	18,79
2,359	18,76
2,567	18,56
2,635	18,42

Nach Tabelle 22 ist die Beweglichkeit des Kaliumions in wässriger Lösung bei einer Konzen-

tration von 4,003% K_2CO_3 noch 44,12. Es ist also ersichtlich, daß der Gelatinezusatz die Beweglichkeit herabdrückt. Die Beweglichkeit des Kaliumions in den Gelatine-Wassergemischen sinkt ebenfalls mit steigender Salzkonzentration.

II. Beweglichkeit des Natriumions in gelatinehaltiger NaCl-Lösung.

Als Apparat wurde derselbe benutzt wie bei den Versuchen mit Kaliumkarbonat in Gelatinelösungen; als Elektroden wurden an der Kathode ein Platinblech, an der Anode eine horizontale Zinkscheibe verwendet. Von Platin mußte hier abgesehen werden, weil das an der Anode frei werdende Chlor mit der Elektrode Verbindungen eingeht. Beide Elektroden befanden sich wieder in übergeschichteten wässrigen Lösungen. In der Lösung an der Anode befand sich also am Schluß des Versuchs sowohl NaCl als auch $ZnCl_2$. Da nun die Titration auf Cl ausgeführt wurde, konnte der Natriumgehalt nicht berechnet werden, da nicht alles Cl von NaCl herrührte. Es mußte also auf die Analyse der Lösung an der Anode verzichtet werden. Die Analyse auf die Zusammensetzung der mittleren Schicht gestaltete sich einfach. War NaOH in derselben vorhanden, so mußte ein Tropfen Phenolphtalein einen Farbenumschlag ins Rote bewirken; NaCl wird bekanntlich von Phenolphtalein nicht gefärbt (s. S. 23). In der Lösung an der Kathode war nach der Elektrolyse sowohl NaCl als auch NaOH. Hier konnte nun aus dem Cl-Gehalte ebenfalls kein Schluß auf den Gehalt an Natrium gezogen werden. Deshalb wurde unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator die Lösung,

in der sich gleichzeitig NaCl und NaOH befanden, mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure titriert; der Farbenumschlag trat gemäß der Reaktionsgleichung

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

dann ein, wenn alles NaOH in NaCl übergeführt war. Nunmehr war bloß noch NaCl in der Lösung, welche jetzt mit Silbernitrat titriert wurde. Im folgenden sind an sich die Tabellen über die Versuche sowohl in wässriger wie in gelatinehaltiger Lösung. Bei der letzteren durfte bei einem Gehalt von $10\,\%$ Gelatine die Konzentration von $2{,}127\,\%$ NaCl nicht überschritten werden, da sonst der Ausscheidungsprozeß eintrat.

Tabelle 27.

Wasser.

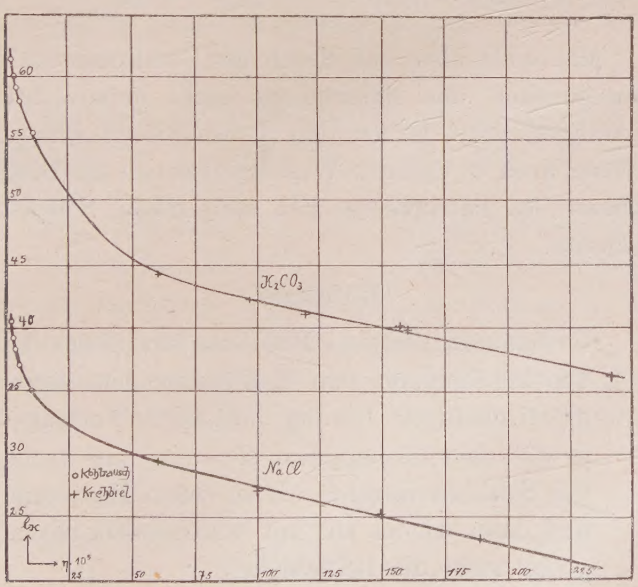
Prozentgehalt an NaCl . .	3,456	5,689	8,342	10,675
Prozentgehalt an Na . . .	1,362	2,242	3,287	4,206
Abgeschiedenes Silber . . .	2,8330	2,3064	2,8330	2,2120
Dem entsprechendes Natrium n	0,6051	0,4927	0,6051	0,4725
Prozentgehalt an Na d. Lösung an der Kathode nach dem Versuch	1,501	2,356	3,421	4,311
Gewicht dieser Lösung . .	160,43	158,34	161,50	153,84
Gehalt dieser Lösung an Na	2,408	3,731	5,525	6,826
Gehalt desselben Gewichts unzersetzter Lösung an Na .	2,185	3,550	5,309	6,660
Zunahme an Natrium z . .	0,223	0,181	0,216	0,166
Überführungszahl $\frac{z}{n}$ . . .	0,3685	0,3674	0,3570	0,3513
Leitfähigkeit der unzersetzten Lösung bei 18° C. . . .	0,0479	0,0741	0,1025	0,1215
Äquivalentkonzentration $\cdot 10^3$	0,6021	1,001	1,494	1,885
Äquivalentleitvermögen A .	79,56	73,83	68,61	64,46
Beweglichkeit des Natriumions $\frac{z}{k} \cdot A$ bei 18° C. $= l_{Na18}$	29,32	27,13	25,05	22,86

Nach Kohlrausch sinkt l_{Na18} von 40,5 auf 35,0 wenn die Aquivalentkonzentration $\cdot 10^3$ von 0,01 bis 0,1 steigt.

Tabelle 28.

10 % Gelatine.

Prozentgehalt an NaCl . .	1,983	2,046	2,089	2,127
Prozentgehalt an Na . . .	0,781	0,806	0,823	0,838
Abgeschiedenes Silber . . .	2,2185	2,3366	3,1969	2,8707
Dem entsprechendes Natrium n	0,4739	0,4991	0,6829	0,5066
Prozentgehalt an Na d. Lösung an der Kathode nach dem Versuch	0,883	0,917	0,958	0,943
Gewicht dieser Lösung . .	153,65	149,78	163,49	157,60
Gehalt dieser Lösung an Na	1,357	1,373	1,565	1,486
Gehalt desselben Gewichts unzersetzter Lösung an Na .	1,201	1,207	1,346	1,321
Zunahme an Natrium z . .	0,156	0,166	0,219	0,165
Überführungszahl $\frac{z}{n}$ . . .	0,3292	0,3326	0,3207	0,3257
Leitfähigkeit der unzersetzten Lösung bei 18° C. . . .	0,01887	0,01981	0,02001	0,02023
Äquivalentkonzentration · 10^3	0,3341	0,3610	0,3688	0,3756
Äquivalentleitvermögen Λ .	56,48	54,87	54,26	53,87
Beweglichkeit des Natriumions $\frac{z}{k} \cdot \Lambda$ bei 18° C. $= l_{Na18}$.	18,59	18,25	17,40	17,54



Kurventafel 4.

In der vorstehenden Kurventafel sind die den mit 10^5 multiplizierten Äquivalentkonzentrationen η zugehörigen Beweglichkeiten des Kations l_K von K_2CO_3 und NaCl in wässriger Lösung graphisch dargestellt. Dabei bedeuten die ○ mit bezeichneten Punkte die Werte Kohlrauschs, die mit + bezeichneten die meinigen.

Im folgenden sind wieder die Konzentrationen c an NaCl und die zugehörigen Beweglichkeiten des Natriumions bei 18° C. $l_{Na\,18}$ angeführt.

Tabelle 29.

Wasser.

c	$l_{Na\,18}$
3,456	29,32
5,689	27,13
8,342	25,05
10,675	22,86

Tabelle 30.

10 % Gelatine.

c	$l_{Na\,18}$
1,983	18,59
2,046	18,25
2,089	17,40
2,127	17,54

Man sieht also, daß durch den Gelatinezusatz die Beweglichkeit des Natriumions nicht unbeträchtlich vermindert wird, ferner, daß ebenso wie in wässriger Lösung auch in Gelatine-Wassergemischen die Beweglichkeit des Natriumions mit steigendem Salzgehalt abnimmt.

Resultate.

Die hauptsächlichsten Resultate sind folgende:

1. Die Leitfähigkeit von Kaliumkarbonat zeigt in glyzerinhaltiger Lösung denselben Verlauf wie in wässriger Lösung, d. h. sie nimmt mit wachsender Salzkonzentration bis zu einem Maximum zu und dann wieder ab; mit wachsendem Glyzeringehalt sinkt die Leitfähigkeit.

2. In gelatinehaltiger Lösung erfährt der Widerstand von Kaliumkarbonat bei dem Erstarrungsprozeß keinerlei Veränderung; mit steigendem Gelatinegehalt wird der Widerstand größer.
3. Mit wachsendem Glyzeringehalt wird die Beweglichkeit des Kations von Kaliumkarbonat kleiner. Bei gleicher Glyzerinkonzentration sinkt die Beweglichkeit gerade wie in wässriger Lösung mit zunehmender Salzkonzentration.
4. Der Zusatz von Gelatine drückt die Beweglichkeit des Kations von Kaliumkarbonat herab. Bei gleichem Gelatinegehalt sinkt die Beweglichkeit ebenfalls mit wachsender Salzkonzentration.
5. Die Beweglichkeit des Kations von Natriumchlorid wird durch den Gelatinezusatz vermindert. Mit steigendem Salzgehalt wird die Beweglichkeit in gelatinehaltiger Lösung ebenso wie in wässriger Lösung kleiner.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1908 und 1909 im physikalischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. Wiedemann für die Anregung und gütige Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen; in gleicher Weise danke ich vielmals Herrn Professor Dr. R. Reiger und Herrn Dr. P. Lampe.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Krehbiel, Sohn des verstorbenen Reallehrers David Krehbiel und seiner Ehefrau Christine, geb. Krehbiel, menonitischer Konfession, wurde am 23. August 1886 zu Weierhof, Bez.-Amt Kirchheimbolanden, in der Rheinpfalz geboren. Bis zum Jahre 1898 besuchte ich die Realanstalt am Donnersberg in Weierhof bei Marnheim; im Jahre 1901 absolvierte ich das Progymnasium zu Kirchheimbolanden und im Jahre 1904 das humanistische Gymnasium in Neustadt a. H. Hierauf studierte ich 9 Semester Mathematik und Physik an der Universität Erlangen. Im Jahre 1906 bestand ich in München den 1. Abschnitt der bayerischen Lehramtsprüfung für Mathematik und Physik, im Jahre 1908 ebendort den zweiten. Vorlesungen hörte ich bei den Herren Falckenberg, Fischer, Gordan, Heim, Hilb, Jamin, Leser, Noether, Reiger, Roemer, Spuler, Wiedemann.